

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10231409 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 09 . 98**

(51) Int. Cl.

**C08L 33/06**  
**C08K 5/103**

(21) Application number: **09034120**

(22) Date of filing: **18 . 02 . 97**

(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**

(72) Inventor: **KINOSHITA MASASHI**  
**HIRATA KEIICHIRO**

**(54) PLASTISOL COMPOSITION, COATING MATERIAL AND MOLDED PRODUCT**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition which does not undergo plasticizer bleeding even when molten by heating because of the excellent compatibility of the plasticizer with the constituent acrylic resin, has excellent viscosity stability and moldability and is useful for coating materials and molded products by mixing a particulate acrylic resin with a plasticizer being an aromatic monocarboxylic acid ester.

**SOLUTION:** This composition comprises desirably 100

pts.wt. particulate acrylic resin being desirably a homo- or co-polymer of methyl methacrylate, desirably having a weight-average molecular weight of 100,000 or above, particularly 200,000-2,000,000 and desirably having a mean particle diameter of 1mm or below particularly 0.1-100μm, more particularly 0.5-50μm and 50-150 pts.wt. aromatic monocarboxylic acid ester, desirably a benzoic ester. The benzoic ester is desirably a compound of the formula:  $C_6H_5COO-(CHR_1-CH_2-O)_n-COC_6O_5$  (wherein  $R_1$  is H or  $CH_3$ ; and n is 2-12).

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231409

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 L 33/06

C 0 8 K 5/103

識別記号

F I

C 0 8 L 33/06

C 0 8 K 5/103

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-34120

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月18日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 木之下 正史

大阪府大阪狭山市大野台6-5-11

(72) 発明者 平田 敬一郎

大阪府泉大津市東助松町3-3-31

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 プラスチゾル組成物、被覆材及び成形物

(57) 【要約】

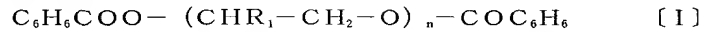
【課題】 本発明の目的は、プラスチゾルの粘度安定性が優れ、成形加工が容易にでき、可塑剤と粉粒状アクリル樹脂の相溶性が優れ、加熱溶融した後も可塑剤のブリード等のないアクリル樹脂系プラスチゾル組成物にある。

【解決手段】 本発明は、粉粒状アクリル系樹脂と可塑剤とからなるアクリル樹脂系プラスチゾル組成物であつて、可塑剤が、芳香族モノカルボン酸エステルであることを特徴とするプラスチゾル組成物、被覆材及び成形物に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粉粒状アクリル系樹脂と可塑剤とからなるアクリル樹脂系プラスチゾル組成物であって、可塑剤が、芳香族モノカルボン酸エステルであることを特徴とするプラスチゾル組成物。

【請求項2】 可塑剤が、安息香酸エステルであること\*



〔式中、R1 はCH<sub>3</sub>またはH、nは2～12の整数〕

【請求項4】 可塑剤が、一般式〔I〕で表される安息香酸エステルでR1がCH<sub>3</sub>であることを特徴とする請求項3記載のプラスチゾル組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかのプラスチゾル組成物からなることを特徴とする被覆材。

【請求項6】 請求項1～4のいずれかのプラスチゾル組成物を用いたことを特徴とする成形物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

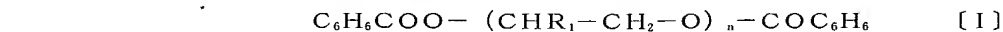
【発明の属する技術分野】本発明は、粘度安定性、成形加工性、相溶性に優れたスプレッドコーティング、ディップ成形、スラッシュ成形、スプレー塗装等の成形加工法で、壁装材、床材、人形、玩具、自動車アンダーコーティング等の分野で広く利用されるアクリル樹脂系プラスチゾル組成物、被覆材及び成形物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プラスチゾル組成物は、塩化ビニル樹脂系のものが知られており、壁装材、床材、人形、玩具、自動車アンダーコーティング、塩ビ塗装鋼板等の分野で広く使用されているが、近年、環境問題から他の樹脂への転換が求められてきている。このため、アクリル系樹脂粉末に可塑剤を配合し、さらに必要に応じて、充填剤やその他の添加剤を配合してアクリル樹脂系プラスチゾルとして成形、加工する方法が提案されてきた（特公昭58-22043号公報、特公昭63-66861号公報、特公平4-24378号公報）。

【0003】このプラスチゾルに配合する可塑剤としては、フタル酸エステル、隣酸エステル、セバシン酸エステル、エポキシ化エステル、ポリエステルなど（特公昭58-22043号公報、特公昭63-66861号公報）、ベンジルオクチルフタレート（特公平4-24378号公報）、フタル酸混基エステル（特開平7-207100号公報）などが提案されてきた。

【0004】しかしながら、上記提案のフタル酸エステルでは、結合アルキル基の炭素数が6以下のもの（例えば、フタル酸ジブチル（DBP））では、初期粘度が低く、アクリル樹脂との相溶性は良いが、粘度安定性が極めて悪く、プラスチゾル調製後1～2日後には固化してしまい、プラスチゾルとして成形、加工ができなくな



〔式中、R1 はCH<sub>3</sub>またはH、nは2～12の整数〕

更に好ましくは可塑剤が、一般式〔I〕で表される安息

\*を特徴とする請求項1記載のプラスチゾル組成物。

【請求項3】 可塑剤が下記の一般式〔I〕で表される安息香酸エステルであることを特徴とする請求項1記載のプラスチゾル組成物。

## 【化1】

※り、また、結合アルキル基の炭素数が7以上のフタル酸ジエステルは、粘度安定性は、比較的良いがアクリル樹脂との相溶性が極めて悪く、必要性能を得るのに十分な量を配合できない。

【0005】また、隣酸エステルでは、トリアルキルエステルは、結合アルキル基の炭素数が小さいトリアルキルエステルは初期粘度低く、アクリル樹脂との相溶性は良いが、粘度安定性が極めて悪く、結合アルキル基の炭素数が大きくなると、粘度安定性は、比較的良いがアクリル樹脂との相溶性が極めて悪く、必要性能を得るのに十分な量を配合できないことが分かった。

【0006】その他の有機、無機が多塩基酸エステルにおいても、結合アルキル基の炭素数の大きさとプラスチゾル粘度、粘度安定性、アクリル樹脂との相溶性などとの関係は、前記フタル酸エステル、隣酸エステルの場合と同様であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の点に鑑み、プラスチゾルの粘度安定性が優れ、成形加工が容易にでき、可塑剤とアクリル樹脂の相溶性が優れ、加熱溶解した後でも可塑剤のブリード等のないアクリル樹脂系プラスチゾル組成物、成形材料及び成形物を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、各種化合物のアクリル樹脂との相溶性及びゾルの安定性を詳細に研究した結果、芳香族モノカルボン酸エステル、好ましくは安息香酸エステル、特にアルキレンエーテルグリコールの安息香酸エステルを用いたアクリルゾル組成物での相溶性が良く、しかもプラスチゾルの粘度が比較的低く、且つ安定していることを見だし本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、粉粒状アクリル系樹脂と可塑剤とからなるアクリル樹脂系プラスチゾル組成物であって、可塑剤が芳香族モノカルボン酸エステルであることを特徴とするプラスチゾル組成物、好ましくは可塑剤が、安息香酸エステルであること、可塑剤が下記の一般式〔I〕で表される安息香酸エステルであること、

## 【0010】

## 【化2】

香酸エステルで、R1が、CH<sub>3</sub>であること、これらのプラスチゾル組成物からなることを特徴とする被覆材、

これらのプラスチック組成物を用いたことを特徴とする成形物を提供するものである。

【0011】以下に、本発明を詳しく説明することにする。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明に用いる粉粒状アクリル系樹脂は、好ましくはメチルメタアクリレートのホモポリマーまたはコポリマーであり、即ちメタクリル酸メチルを主成分としたポリマーであって、メタクリル酸メチル単量体単独、又は、メタクリル酸メチル単量体に酢酸ビニル等のビニルエステル、スチレン等の芳香酸ビニル、アクリロニトリル等のシアン化ビニル、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のアクリル酸やメタクリル酸及びそのアルキルエステルなどの不飽和化合物を混合したメタクリル酸メチルを主成分とする共重合体が挙げられる。

【0013】粉粒状アクリル系樹脂の製造は、乳化重合法でも懸濁重合法でも、又、ホモジナイザーみみたいな強力な分散力を併用して合成されたものでも良いが、好ましくは平均粒径1mm以下のアクリル樹脂微粒子で、より好ましくは0.1～100μであり、特に好ましくは0.5～50μである。樹脂微粒子の粒径は、大きすぎると可塑剤に均一に分散しがたくなり、又、高温にしても可塑剤の融解速度が遅くなり生産性が低下する傾向となる。

【0014】アクリル樹脂の分子量は、相溶性に影響を持つので、好ましくはその重量平均分子量10万以上、特に好ましくは20～200万のものである。重量平均分子量が10万未満の場合には、室温で配合時に有機分散媒に溶解して高粘度となり、混合や成形が困難になる。また重量平均分子量が、200万を超えると高温にしても可塑剤との融解速度が遅くなり生産性が低下する傾向となる。

【0015】本発明で使用される芳香族モノカルボン酸エステルとは、芳香族モノカルボン酸とジオールとのエステル化合物である。該エステルの合成に用いられる芳香族モノカルボン酸としては、例えば、安息香酸、トリル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、クミン酸、テトラメチル安息香酸等があるが、工業的規模での入手容易性から安息香酸が特に好ましい。又、該エステル化合物の合成に用いられるジオールのアルキル基の炭素数は、プラスチック組成物の初期粘度と粘度安定性から好ましくは3～12である。

【0016】本発明のジオールとしては、例えば、1,3ブタンジオール、3,5メチルペンタンジオール、2メチル1,8オクタンジオール、1,9ノナンジオール、1,10デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、

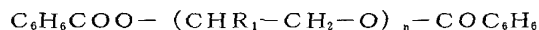
ポリエチレングリコール（分子量200～600）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（分子量300～800）等が挙げられ、これらを混合して用いても良い。好ましくはアルキレンエーテルグリコールである。

【0017】本発明で特に好ましく使用される安息香酸エステルは、安息香酸とジオールとのエステル化合物である。このエステル化合物としては、下記の一般式

【I】で表される安息香酸エステルである。

#### 【0018】

##### 【化3】



【式中、R1はCH3またはH、nは2～12の整数、好ましくはR1はCH3である】がある。

【0019】ここでnが、13以上になると、該安息香酸エステルと粉粒状アクリル樹脂との相溶性が悪くなり、又、プラスチック組成物の粘度が高くなり、作業性が悪くなる傾向がある。nが、2～12の場合、炭素数の大小により、相溶性、プラスチック粘度等に若干の差はあるが、プラスチック組成物の調製がし易く、成形加工も容易である。

【0020】この芳香族モノカルボン酸エステルの製造は、芳香族モノカルボン酸とジオールとエステル化反応触媒とを投入し、通常のエステル化反応によって容易に合成できる。芳香族モノカルボン酸とジオールとのエステル化は、少なくとも芳香族モノカルボン酸が、ジオールの片方にエステル結合する必要があるので、芳香族モノカルボン酸とジオールとの仕込み比率は、好ましくはジオール1モルに対して芳香族モノカルボン酸を1～2.5モルである。従って、本発明の芳香族モノカルボン酸エステルは、ジオールの両末端及び／又はジオールの片末端に芳香族モノカルボン酸のエステル結合した混合、単独化合物を言う。更にエステル化反応を容易にするために少量の溶剤を添加しても良い。

【0021】本発明の芳香族モノカルボン酸エステルは、好ましくは粉粒状アクリル系樹脂100重量部に対して50～150重量部配合され、特に好ましくは、70～100重量部配合される。

【0022】本発明のプラスチック組成物には、本発明の可塑剤以外の可塑剤を併用しても良い。併用する可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル、隣酸エステル、セバシン酸エステル、エポキシ化エステル、ポリエステルなどの可塑剤が挙げられる。また必要に応じて、充填剤、顔料、接着剤、その他の添加剤および成形、加工上必要あれば、粘度調整剤としてアクリル樹脂を溶解しない有機溶剤、界面活性剤等を配合することができる。

【0023】本発明のアクリル樹脂系プラスチック組成物の調製は、上記の芳香族モノカルボン酸エステル可塑

剤を粉粒状アクリル系樹脂に配合した後、播潰機などの混合機を用いて均一に混合すればよい。

【0024】本発明のプラスチゾル組成物は、粉粒状アクリル系樹脂を芳香族モノカルボン酸エステルに分散してなる、好ましくは安息香酸エステル、特に好ましくはアルキレンエーテルグリコールの安息香酸エステルに分散させてなるものである。

【0025】本発明の被覆材は、スプレッドコーティング、スプレー塗装方法、スクリーン法、ディッピング法等で基体の表裏面に付着させて加熱雰囲気下（好ましくは150～200℃）で、溶融・乾燥することで使用される。この基体とは、好ましくは金属材料で、紙・木質材料、繊維・プラスチック材料、FRP材料、ゴム材料、無機質材料等の高温に耐えうる材料ならば使用できる。用途としては壁装材、床材、レザー、鋼板アンダーコート材、缶コート、フィルムなどがある。

【0026】本発明の成形物とは、加熱可能な型（好ましくは金属製型）にディップ成形、注型、回転成形、スラッシュ成形方法等により、本発明のアクリルプラスチゾル組成物を成形・溶融して製造される。用途としては、工業部品、電気絶縁部品、玩具・雑貨、自動車内装材などがある。

【0027】本発明は、プラスチゾルの粘度安定性が優れ、成形加工が容易にでき、可塑剤とアクリル樹脂の相溶性が優れ、加熱溶融した後でも可塑剤のブリード等のないアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を得ることができる。

#### 【0028】

【実施例】次に、本発明を、実施例、比較例により詳細に説明するが本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下において部および％は特に断わりのないかぎりすべて重量基準であるものとする。

【0029】【実施例1】分子量が100万であって平均粒径が1μmであるポリメチルメタクリレート樹脂100重量部に対して、トリプロピレングリコールジベンゾエート80重量部を添加し、室温で播潰機で10分間混練した後、1000mlビーカーに移し替え、減圧下で混入している空気を脱泡除去してアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。

【0030】得られたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物について、性能評価を行うために初期粘度測定、粘度安定性試験、シート化試験および相溶性試験を行い、結果を表1に示した。試験方法は以下の通りである。まず、得られたプラスチゾル組成物の一部を200mlビーカーに移し、初期粘度測定および粘度安定試験に使用し、残りをシート化試験、相溶性試験に使用した。

#### 【0031】粘度測定

（イ）初期粘度：プラスチゾル組成物調製後、2時間、25℃恒温室に放置後、BH型粘度計で測定した。単位はポイズで表した。プラスチゾルの粘度が800ポイズ

以上のものは成形加工が困難である。

【0032】（ロ）粘度安定性試験：初期粘度を測定したプラスチゾル組成物を20℃恒温室に放置し、7日放置後の粘度を上記（イ）と同様にして測定し、初期粘度に対する7日放置後の粘度の粘度上昇倍率（A1と記す）を求めた。なお、A1が1に近いほどプラスチゾルは、粘度安定性が優れていることを示し、A1が4以上のものは成形加工上問題がある。

【0033】シート化試験：プラスチゾル組成物をガラス板上に1mmの厚さに流延し、150℃×10分の条件で溶融ゲル化してシートを生成させ、次いで冷却後、得られたシートをガラス板よりとりはずし、その強伸度を測定した。別に、上記試験の溶融ゲル化の条件を180℃×10分に変え、同様にして試験した。

#### 【0034】（シート化試験の評価基準）

○：十分な強度と、伸びを有するシートが得られた。

△：シートは得られたが、強度、伸び共に不充分であった。

【0035】×：シートが得られなかった。

【0036】（相溶性）シート化試験で作成したシートの一部を20℃、65%RHの恒温、恒温室に放置し、15日後に、シート表面への可塑剤のブリードの程度を官能判定によって評価した。

#### 【0037】（相溶性の評価基準）

○：ブリードしていなかった。

△：かすかにブリードしていた。

【0038】×：激しくブリードしていた。

【0039】【比較例1】実施例1における、トリプロピレングリコールジベンゾエートの添加を同量のジブチルフタレート（DBP）に代えたことの他は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。得られたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物について、実施例1と同様に性能評価を行い、結果を表1に示した。

【0040】【比較例2】実施例1における、トリプロピレングリコールジベンゾエートの添加を同量のジオクチルフタレート（DOP）に代えたことの他は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。得られたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物について、実施例1と同様に性能評価を行い、結果を表1に示した。

【0041】【比較例3】実施例1における、トリプロピレングリコールジベンゾエートの添加を同量のブチルベンジルフタレート（BBP）に代えたことの他は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。得られたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物について、実施例1と同様に性能評価を行い、結果を表1に示した。

【0042】【実施例2】実施例1における、トリプロピレングリコールジベンゾエートの添加量を80重量部

から100重量部に変えたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。得られたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物について、実施例1と同様に性能評価を行い、結果を表1に示した。

【0043】〔実施例3〕実施例1における、トリプロピレングリコールジベンゾエートの添加を同量のジプロピレングリコールジベンゾエートに変えたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。得られたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物について、実施例1と同様に性能評価を行い、結果\*

\*を表1に示した。

【0044】〔実施例4〕実施例1における、トリプロピレングリコールジベンゾエートの添加を同量のテトラエチレングリコールジベンゾエートに変えたこと以外は、実施例1と同様にしてアクリル樹脂系プラスチゾル組成物を調製した。得られたアクリル樹脂系プラスチゾル組成物について、実施例1と同様に性能評価を行い、結果を表1に示した。

【0045】

【表1】

実 施 例 比 較 例	1	2	3	4	1	2	3
物 性							
配合物粘度(ポイズ)	86	55	165	143	65	890	70
粘度安定性	○	○	○	○	×	×	×
(粘度上昇率)	1.6	1.4	1.7	2.8	13	0.7	5.1
シート化試験							
(150℃)	○	○	○	○	○	×	○
(180℃)	○	○	○	○	○	×	○
相溶性試験	○	○	○	○	○	×	○

【0046】

【発明の効果】本発明のアクリル樹脂系プラスチゾルは、粉粒状アクリル系樹脂に芳香族モノカルボン酸エステルを可塑剤として配合することで、プラスチゾル組成物の粘度安定性が優れ、成形加工が容易にでき、可塑剤とアクリル樹脂の相溶性が優れ、加熱熔融した後でも可塑剤のブリード等のないアクリル樹脂系プラスチゾル組\*

※成物が得られる。該プラスチゾル組成物は、塩化ビニル樹脂製プラスチゾルと同様に成形加工、製品化することが可能となる。また、アクリル樹脂系プラスチゾルの焼き付け温度は、塩化ビニル樹脂プラスチゾルより、低いので、エネルギーコストの低減につながる。また、塩化ビニル樹脂を使用しないので、近年、問題となってきた環境問題にも適応するものである。